# BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

# DIMETHYLANILIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

**ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE**

VORGELEGT DER

**HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT**

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

**PAUL RAUTENBERG**

AUS HANNOVER.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

# BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

# DIMETHYLANILIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VORGELEGT

VON

PAUL RATTENBERG

AUS MANNHEIM

FREIBURG I. B.

DRUCKEREI-BUCHHANDLUNG VON PAUL LAMBERT

1891

Seinen lieben Eltern

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Im hiesigen Universitäts-Laboratorium wurden in den letzten Jahren unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus Untersuchungen von Buchler,[1]) Bock[2]) und Dannenbaum[3]) über die Zersetzbarkeit der Verbindungen der Chinaalkaloide mit Halogenalkylen durch Aetzalkalien angestellt. Diese Versuche führten zu dem interessanten Resultate, dass diese Verbindungen ganz entgegen der Angabe Strecker's[4]) zwar nicht in der Kälte, wohl aber bei längerem Kochen durch Aetzalkalien zersetzt werden können und neben Jodkalium Körper von basischer Natur bilden, welche höhere Homologe der Alkaloïde der Chinarinde, also tertiäre Basen sind.

Bekannt war das Verfahren A. W. Hofmann's[5]), durch Einwirkung höherer Temperatur auf Trimethylphenylammoniumjodid aus der Benzolreihe in die Toluol-, Xylol- und Cumolreihe zu gelangen. Es lag daher auf Grund der mit den Jodalkyl-Verbindungen der Chinaalkaloide gemachten Beobachtungen der Gedanke nahe, dass man vielleicht schon beim Kochen quartärer Ammoniumverbindungen mit Kalihydrat einwerthige Radikale auf diese Weise in aromatische Kerne würde einführen können.

---

[1]) Dissert. Freib. 1878.
[2]) Dissert. Freib. 1878.
[3]) Dissert. Freib. 1880.
[4]) Journ. f. prakt. Chem. 1854, II. Band, 447.
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. V, 1872 S. 704.

Ich wurde nun von Herrn Professor Dr. Ad. Claus veranlasst, das Verhalten gegen Aetzalkalien von den Jodüren solcher Ammoniumbasen zu studiren, welche einen aromatischen Rest enthalten.

Als Ausgangssubstanz zu meinen Operationen wählte ich das Dimethylanilin und liess hierauf zunächst Jodmethyl einwirken.

---

Zur Darstellung der quartären Verbindung genügt es, Dimethylanilin und Jodmethyl (je 1 Mol.) in Berührung zu bringen und einige Zeit zu schütteln; es bildet sich dann unter heftiger Einwirkung Trimethylphenylammoniumjodür.[1])

Zwei Jodbestimmungen des aus Wasser mehrfach umkrystallisirten Salzes genügten zur Feststellung seiner Zusammensetzung:

I. 0,5750 Gr. Substanz gaben 0,5151 AgJ oder 0,2783 J = 48,41% J.

II. 1,2794 Gr. Substanz gaben 1,1351 AgJ oder 0,6134 J = 48,02% J.

| | | Berechnet. | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | I. | II. |
| $C_6H_5$ | N.J = | 9C = 108 | — 41,08 | — | — |
| $CH_3$ | | 14H = 14 | — 5,33 | — | — |
| $CH_3$ | | 1N = 14 | — 5,33 | — | — |
| $CH_3$ | | 1J = 127 | — 48,26 | 48,41% | 48,02% |
| | | 263 | —100,00. | | |

[1]) Lauth Bull. soc. chim. (2) VII. 448.

---

## Trimethylphenylammoniumjodür und Kalilauge.

Nach Lauth[1]) wird die wässrige Lösung der Krystalle des Trimethylphenylammoniumjodürs, wie alle quaternären Ammoniumjodide, durch überschüssiges Aetznatron ausgesalzen. Durch Umkrystallisation dieser Ausscheidung aus Alkohol erhält man die ursprünglichen Krystalle.

Ganz anders verhält es sich beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge: Zehn Gramm der Krystallmasse wurden in 40ccm Wasser gelöst und 20 Gr. Kalihydrat hinzugefügt. Kocht man diese Mischung etwa 6—8 Stunden in einem Destillirkolben, so ist die Reaction beendet.

Sobald die Lösung zu kochen beginnt, bildet sich auf ihrer Oberfläche eine Oelschicht, welche sich sehr bald mit den Wasserdämpfen verflüchtigt; und der Rückstand gibt nach dem Erkalten mit Aether geschüttelt nur noch Spuren von Oel an diesen ab.

Das flüchtige Oel, welches sich mit dem übergegan-

[1]) Bull. soc. chim. (2) VII, 448 u. Jahresber. d. Chem. 1867.

genen Wasser in der Vorlage angesammelt hatte, wurde von diesem mittelst eines Scheidetrichters abgehoben, durch Chlorcalcium entwässert und der Destillation unterworfen.

Dieses Oel kocht constant bei 191°—192° C. also bei dem Siedepunkte des reinen Dimethylanilins.

Die mit demselben ausgeführte Analyse ergab die folgenden Werthe:

I. 0,2195 Gr. Substanz lieferten:
0,6365 $CO_2$ und 0,1809 $H_2O$ oder 0,1736 C = 79,09% C und 0,0201 H = 9,15% H.

II. Die volumetrische Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1925 Gr. Substanz gaben 20,2 cbcm. Stickstoff (Barometerstand = 75,77$^{mm}$ Temperatur = 20°) oder 0,023029 Gr. N = 11,96% N.

Die Zahlen führen zu der Formel des Dimethylanilins: $C_8H_{11}N$.

| Rechnung für Dimethylanilin. | | Gefunden. | |
|---|---|---|---|
| 8C = 96 | — 79,33% | 79,09% | — |
| 11H = 11 | — 9,09% | 9,15% | — |
| 1N = 14 | — 11,58% | — | 11,96% |
| 121 | —100,00. | | |

Die Analyse allein gibt schon genügenden Aufschluss über die Natur der Base. Da auch der Siedepunkt und das specifische Gewicht mit dem des Dimethylanilins übereinstimmt, so unterliegt es wohl keinem Zweifel mehr, dass wir unveränderte Substanz vor uns haben.

Die Zersetzung durch Kalilauge findet daher derart

statt, dass dadurch das Jodmethyl als Jodkalium und Methyl-Alkohol abgespalten wird, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{matrix}\right\} N < \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} OH \\ K \end{matrix} = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C\,H_3 \\ C\,H_3 \end{matrix}\right\} N + CH_3OH + KJ.$$

Die Reaction bei der Einwirkung der Alkalien auf Trimethylphenylammoniumjodür nimmt also einen ganz andern Verlauf, als dies für die entsprechenden Verbindungen der Chinaalkaloïde mit Halogenalkylen constatirt ist, welche nach dem Kochen mit Kalihydrat neue Basen liefern, die sich von den Ausgangsprodukten durch ein Plus von $CH_2$ etc. unterscheiden, während in jenem die Methylgruppe in Form von Methylalkohol abgespalten und andererseits das Dimethylanilin wieder regenerirt wird.

Der Nachweis des Methylalkohols war wegen seines niedrigen Siedepunktes mit Schwierigkeiten verbunden; ich ging deshalb zu der Jodäthyl-Verbindung des Dimethylanilin's über, um festzustellen, ob beim Behandeln mit Aetzkali diese sich ebenso verhalte, wie die Jodmethylverbindung, und um dann den dabei auftretenden Aethylalkohol durch die Jodoformreaction bequem nachweisen zu können.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Jodäthyl-Dimethylanilin dargestellt.

## Jodaethyl-Dimethylanilin.

Fügt man zu Dimethylanilin die berechnete Menge (1 Mol.) Jodäthyl und zwar letzteres in geringem Ueberschuss, so lassen sich beide zu einer klaren Flüssigkeit mischen, welche nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zu einem gelbgefärbten Krystallbrei erstarrt. Die Vereinigung ist jedoch keine vollständige, denn beim Behandeln mit Wasser löst sich nur ein Theil der Masse auf, während eine ziemliche Menge unangegriffener Base und Jodäthyl wieder ausgeschieden wird.

Vollständiger und rascher erhält man die neue Verbindung, wenn man die Mischung mehrere Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt: Die dabei gebildeten Krystalle lösen sich jetzt vollständig in Wasser auf, bis auf das im Ueberschuss angewandte Jodäthyl, welches am Boden des Gefässes sich ansammelt. Die wässerige vom Jodäthyl befreite Lösung wird fast zur Trockne eingedampft und die Krystalle zur Reinigung vermittelst einer Saugpumpe auf einem Filter abgesaugt. Noch zweimaliges Umkrystallisiren und Auswaschen mit wenig Alkohol gibt reines Jodäthyl-Dimethylanilin, wie es zur Analyse verwandt werden kann. Bei der Destillation der wässrigen Lösung im Oelbade bei 100—110° C. geht nur Wasser über und die Substanz bleibt unverändert in der Retorte zurück. Die Mutterlauge bildet eine dicke, syrupartige Masse, welche vorzugsweise aus jodwasserstoffsaurem Dimethylanilin besteht. Man erkennt dasselbe sehr leicht an seinen Eigenschaften, wenn man das Oel durch Kalihydrat ausfällt.

Die Krystalle des Jodäthyl-Dimethylanilins sind in Wasser und Alkohol löslich, ganz unlöslich aber in Aether. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 124° C. ohne Zersetzung.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

I. 0,4160 Gr. der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben beim Verbrennen mit Bleichromat, Kupferoxyd und Kupferspirale einen Gehalt von 0,1792 Gr. C — berechnet aus 0,6570 Kohlensäure — und 0,0273 H — berechnet aus 0,2458 Wasser — dies entspricht 43,08% C und 6,61% H.

II. Jodbestimmungen:

a) 0,8098 Gr. Substanz lieferten:
0,6755 AgJ oder 0,3651 J = 45,07% J.

b) 0,7716 Gr. Substanz lieferten:
0,6560 AgJ oder 0,3502 J = 45,38% J.

| | | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | | 10C = 120 | — 43,32% | 43,08% C |
| $CH_3$ | NJ = | 16H = 16 | — 5,77 „ | 6,61 „ H |
| $CH_3$ | | 1N = 14 | — 5,06 „ | |
| $C_2H_5$ | | 1J = 127 | — 45,85 „ | 45,07% J — 45,38% J. |
| | | 277 | — 100,00. | |

## Jodwismuthsalz des Jodäthyl-Dimethylanilin's.

$(C_6H_5(CH_3)_2C_2H_5N \,.\, J) \,.\, (BiJ_3)$.

Um das Jodäthyl-Dimethylanilin-Jodwismuth darzustellen, wandte ich die von Herrn Professor Dr. Kraut[1]) in Hannover herrührende Vorschrift an, indem ich nach seiner Angabe Jodwismuthkaliumlösung folgendermassen herstellte:

Siebzig Gramm basisch salpetersaures Wismuthoxyd werden mit 200ccm Salpetersäure von 1,18 spec. Gewicht übergossen und die Lösung mit 230 Gr. Jodkalium versetzt; nachdem der hierbei gebildete Salpeter zum grössten Theil auskrystallisirt und abfiltrirt ist, wird die Lösung auf ein Liter mit Wasser verdünnt. Die Lösung enthält dann $BiJ_3 \,.\, JK$.

Das Dimethylanilin-Aethyljodid wird in einem etwa 50%gen Alkohol gelöst, und in diese Lösung wird aus einer Bürette die eben angeführte Jodwismuthkaliumlösung so lange zugetropft, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach dem Absetzen wird das in braunrothen Krystallen abgeschiedene Salz auf einem Filter gesammelt, mit wenig Weingeist ausgewaschen und getrocknet.

### Wismuth- und Jodbestimmung.

0,5135 Gr. der über Schwefelsäure getrockneten, äusserst fein zerriebenen Substanz wurden mit einer

---

[1]) Derartige Doppelverbindungen sind bislang noch nicht beschrieben: Es gestattete Herr Professor Dr. Kraut mir diese Salze nach seiner Methode darzustellen und die letztere hier mitzutheilen.

Lösung von chlorfreiem kohlensaurem Ammon einige Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach völligem Absitzen des basisch kohlensauren Wismuthoxyd's wird letzteres durch Decantiren mit heissem Wasser ausgewaschen, auf einem Filter gesammelt und im Porzellantiegel geglüht. Das Wismuthoxyd wog 0,1447 Gr. Da in dem so erhaltenen Oxyd leicht noch Spuren von Jod enthalten sein können, so wurde es, um diese zu entfernen, in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet und das salpetersaure Salz über der Lampe, bei sehr allmählig gesteigerter Temperatur schliesslich zum schwachen Glühen erhitzt. Beim nochmaligen Wägen des Wismuthoxyd's ergab sich jedoch kein Gewichtsverlust. Gefunden wurden also, da 0,1447 Gr. $Bi_2O_3$ = 0,1298 Gr. Bi, 25,27% Bi.

Die vom basisch kohlensauren Wismuthoxyd abfiltrirte ammoniakalische Lösung wird zur Jodbestimmung mit Salpetersäure übersäuert und dann mit Silbersalz gefällt.

Aus der oben angegebenen Menge des Doppeljodides 0,5135 Gr. wurde so erhalten 0,5580 AgJ oder 0,2590 J = 58,71% J.

Die Zahlen führen zu der Formel:

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N.J\right).\left(BiJ_3\right)$$

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| 10C | = 120 — 13,83% | — |
| 16H | = 16 — 1,84 „ | — |
| 1N | = 14 — 1,61 „ | — |
| 4J | = 508 — 58,53 „ | 58,71% J. |
| 1Bi | = 210 — 24,19 „ | 25,27 „ Bi. |
| | 868 — 100,00 | |

Erhitzt man dieses Salz mit vielem Alkohol unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure, so bedarf es längeren Kochen's auf dem Wasserbade, bis die ziemlich schwierig erfolgende Auflösung beendet ist, und beim

Erkalten krystallisirt nun ein neues ganz ähnlich aussehendes Salz aus, welches folgende Zusammensetzung hat:

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N\,.\,J\Bigg).\,3\left(BiJ_3\right).$$

I. Wismuthbestimmung:
0,3000 Gr. Substanz lieferten
0,0887 Gr. $Bi_2O_3$ oder 0,0796 Bi = 26,56% Bi.

II. Jodbestimmung:
0,3000 Gr. Substanz gaben
0,3325 AgJ oder 0,1797 J = 59,90% J.

| | | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| $2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.J\Bigg).\,3.\left(J_3Bi\right)$ = | 20C = 240 | — 10,32% | — |
| | 32H = 32 | — 1,38 „ | — |
| | 2N = 28 | — 1,20 „ | — |
| | 11J = 1397 | — 60,03 „ | 59,90% |
| | 3Bi = 630 | — 27,07 „ | 26,56 „ |
| | 2327 | — 100,00 | |

## Jodäthyl-Dimethylanilin und Kaliumhydroxyd.

Die Jodäthyl-Verbindung des Dimethylanilin wird in gleicher Weise wie früher die Jodmethyl-Verbindung in derselben Menge Wasser gelöst und mit der gleichen Menge Kalihydrat versetzt. Diese Mischung kann Stunden lang auf dem Luftbade am aufsteigenden Kühler erhitzt werden, ohne dass die Jodäthylverbindung von der Kalilauge angegriffen wird.

Wird dieses Gemenge nunmehr der Destillation unterworfen, so gehen anfangs nur Wasserdämpfe über, während das Jodäthyl-Dimethylanilin ausgesalzen ölartig am Boden des Kölbchens abgeschieden wird. Dieses von der Lauge getrennt erstarrt und zeigt den Schmelzpunkt 124° C., also den des Jodäthyl-Dimethylanilin's; erst wenn die Lauge bedeutend concentrirter wird, wirkt die Kalilauge auf die Jodverbindung ein und mit dem Wasser geht nun ein Oel über.

Ein Theil desselben, welches sich in der Vorlage angesammelt hatte, wurde mit Salzsäure gesättigt und aus dieser Lösung mit Platinchloridsolution das Platindoppelsalz ausgefällt.

Die Platinbestimmung ergab:

0,1398 Gr. Substanz gaben:

0,0124 Pt = 30,33% Pt.

Man erhält also wiederum das Dimethylanilin, denn die Formel:

$(C_6H_5(CH_3)_2NHCl)_2 . PtCl_4$ verlangt 30,2% Pt und die Formel $(C_6H_5CH_3 . C_2H_5N . HCl)_2 . PtCl_4$ verlangt 28,99% Pt.

Vergleicht man die Resultate der vorher beschriebenen Beobachtungen in Kürze, so findet man, dass das Jodmethyl bei weitem rascher und energischer auf die tertiäre Base einwirkt als das Jodäthyl. Merkwürdiger Weise wirkt dem ganz entgegen die Kalilauge auf beide quaternären Jodide in der Weise verschieden, dass das erstere leichter, das letztere erst durch ganz concentrirte Lauge zersetzt wird, obgleich man doch annehmen sollte, dass die Jodalkylverbindung, welche mit grösserer Leichtigkeit an die tertiäre Base sich anreihen lässt, auch desto schwieriger sich wieder abscheiden lassen sollte.

Dass in diesem Fall das zuletzt eingeführte Alkyl (Aethyl) wieder abgespalten wird, ist nicht überraschend. Interessant wäre jedoch das Verhalten des Jodmethyl-Aethyl-Methyl-Anilin's gegen Kalilauge kennen zu lernen, um dadurch zu erfahren, ob das zuletzt eingeführte Jodalkyl oder das Radical mit höherem Kohlenstoffgehalt leichter abzuspalten ist.

Da auch in diesem Falle der Nachweis des Aethylalkohols schwierig war, so versuchte ich auf Anrathen des Herrn Professor Dr. Ad. Claus das Bromamyl-Dimethylanilin darzustellen, um beim Behandeln mit Kalihydrat den dabei entstehenden Amylalkohol, der sich seines hohen Siedepunktes wegen schwerer verflüchtigt, mit grösserer Leichtigkeit nachweisen zu können.

## Bromamyl und Dimethylanilin.

Die Addition von Bromamyl zu Dimethylanilin scheint nicht leicht zu sein, denn beide Substanzen, je 1 Mol. in einer zugeschmolzenen Röhre bei gewöhnlicher Temperatur während drei Monate in Berührung gelassen, veränderten sich nicht.

Werden beide Flüssigkeiten im molekularen Verhältnisse gemischt 24 Stunden am Rückflusskühler der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit blau und beim Erkalten setzt sich am Boden des Gefässes eine verhältnissmässig geringe Menge eines krystallinischen Körpers ab. Die von der überstehenden Flüssigkeit, welche wohl nur unveränderte Substanzen enthält, getrennte Krystallmasse durch Pressen zwischen Fliesspapier zu reinigen gelingt nicht, da die Krystalle sofort an der Luft zerfliessen. Die Krystallnadeln werden nunmehr in Wasser gelöst und aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von Kalilauge ein Oel von basischer Natur aus. Dieses trennt man von dem gebildeten Bromkalium durch Destillation mit Wasserdämpfen, löst die reine Base in Salzsäure und fällt durch Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz aus. Eine Platinbestimmung des Salzes ergab folgendes Resultat:

0,3394 Gr. Substanz gaben 0,1010 Pt = 30,02% Pt.

Die Formel des Platindoppelsalzes des Dimethylanilins verlangt 30,2% Pt, es kann also dieser Analyse gegenüber wohl keinem Zweifel unterliegen, dass diese Base wieder Dimethylanilin ist.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass beide Substanzen bei einer Temperatur von 100° C. sich nicht addiren. Dieselben wurden deshalb in eingeschmolzenen Röhren, in der Hoffnung bei höherer Temperatur das erwünschte Resultat zu erzielen, etwa drei Stunden bei 200° C. erhitzt. Nach dem Erkalten sind in der Röhre zwei verschiedene Körper zu unterscheiden, ein fester und ein darüberstehender flüssiger. Nach dem Oeffnen der Röhre, in der kein besonderer Druck ist, übergiesst man den Inhalt mit Wasser; es geht dabei der feste, welcher ein Gemenge von verschiedenen bromwasserstoffsauren Salzen mit Trimethylphenylammoniumbromid ist, in Lösung und der flüssige scheidet sich als Oel ab. Dieses enthält ein Gemisch von unverändertem Bromamyl und Dimethylanilin und ausserdem eine neue Base: wie die später anzuführende Analyse zeigen wird, das Methylamylanilin.

Die wässrige sauerreagirende Lösung der Bromammoniumverbindungen versetzt man mit Alkali, es scheiden sich dann die tertiären etc. Basen als lichtbraunes Oel ab, welches auf dem Alkali aufschwimmt, während das Trimethylphenylammoniumbromid nicht angegriffen in Lösung bleibt. Nachdem die Basen in Aether gelöst und von der wässrigen kalihaltigen Flüssigkeit abgehoben sind, wird diese zur Trockne eingedampft. Damit jedoch das überschüssig angewandte Aetzkali beim Einengen nicht weiter auf die organische Substanz zersetzend einwirken kann, ist dieses zuvor in das kohlensaure Salz übergeführt. Sobald die Lösung concentrirter wird, scheidet sich an der Oberfläche derselben eine ölartige Flüssigkeit aus, welche man mittelst einer Pipette abhebt, während die wässrige Lösung unter fortwährendem Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wird. Beim Behandeln des Rückstandes mit Weingeist geht die organische Substanz in Lösung und das in Weingeist unlösliche

Kalisalz kann nun durch Filtration entfernt werden. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man die Substanz noch zweimal aus wenig, möglichst absolutem, heissem Alkohol um, da sonst noch Spuren des kohlensauren Kali's in Lösung gehen können. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheiden sich sehr bald nadelförmige farblose Krystalle von Trimethylphenylammoniumbromid am Boden aus, welche abfiltrirt, mit kaltem Weingeist ausgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Das durch das Alkali aus den bromwasserstoffsauren Salzen abgeschiedene Oel habe ich vor der Hand nicht näher untersuchen können; es ist wohl unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener theils primärer (?), secundärer (?) und tertiärer (?) Basen, die sich nach der Hofmann'schen[1]) Reaction durch längeres Erhitzen des Trimethylphenylammoniumbromid bei höherer Temperatur gebildet haben.

Dieser Versuch lehrt, dass das Amyl- ein Methyl-Radical aus dem Dimethylanilin zu verdrängen und an dessen Stelle zu treten vermag. Das hierbei gebildete Brommethyl vereinigt sich nunmehr mit einem zweiten Molekül Dimethylanilin zu Trimethylphenylammoniumbromür.

Die Umsetzungsgleichungen sind folgende:

$$C_6H_5(CH_3)_2N + C_5H_{11}Br = C_6H_5CH_3C_5H_{11}N + CH_3Br.$$

$$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3Br = C_6H_5(CH_3)_3N \,.\, Br.$$

Also zusammengefasst:

$$2\ C_6H_5(CH_3)_2N + C_5H_{11}Br = C_6H_5CH_3C_5H_{11}N + C_6H_5(CH_3)_3N \,.\, Br.$$

Nachdem somit ein Einblick in die anfangs so complicirt erscheinende Reaction gewonnen war, machte ich es mir zur Aufgabe, die Bedingungen näher festzustellen, unter denen ich die grösste quantitative Ausbeute an Methylamylanilin erhalten würde.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. V. 1872. 5. 704.

Nach mehrfach ausgeführten Versuchen fand ich, dass man nahezu glatte Reaction derart erhält, wenn man 1 Mol. Bromamyl mit 2 Mol. Dimethylanilin in eingeschmolzenen Röhren 15—20 Stunden lang auf 150—160° C. erhitzt. Der Inhalt der Röhren wird nun mit Wasser versetzt, worin sich das Trimethylphenylammoniumbromid löst, während das Methylamylanilin mit etwas der Umsetzung entgangenem Dimethylanilin und Bromamyl als Oel abgehoben wird. Letzteres behandelt man mit überschüssiger Salzsäure, es gehen dabei die Basen in Lösung, während das in Säuren unlösliche Bromamyl abgeschieden wird. Aus dem salzsauren Salze werden nun durch Zusatz von Kalihydrat die Basen — Methylamylanilin und Dimethylanilin — wieder ausgefällt, in Aether aufgenommen und diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert. Nach dem Verdunsten des Aethers unterwarf ich dieses Oel der fractionirten Destillation, um die neue Base von dem unveränderten Dimethylanilin zu trennen.

Das Methylamylanilin ist eine bei 257°,2 (corr.) siedende Flüssigkeit von 0,906 spec. Gewicht bei 20° C. Dasselbe ist von A. W. Hofmann[1]) schon früher durch Erhitzen des Methyläthylamylophenylammoniumoxydhydrat bei höherer Temperatur dargestellt.

Die Analysen dieses Körpers gaben die folgenden Werthe:

I. 0,2758 Gr. Substanz lieferten:
0,8260 $CO_2$ oder 0,2253 C = 80,89% C. und
0,2810 $H_2O$ oder 0,0312 H = 11,20% H.

II. 0,1705 Gr. Substanz gaben:
0,5065 $CO_2$ oder 0,1382 C = 81,06% C und
0,1651 $H_2O$ oder 0,0183 H = 10,73% H.

III. Bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung gaben

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXXIX. S. 15.

0,1820 Gr. Substanz $12^{ccm}$ Stickstoff bei einem Barometerstand von $766^{mm}$ und $15^{0}$ C

0,0142 N = 7,80% N.

Diese Zahlen ergeben die Formel: $C_6H_5CH_3C_5H_{11}N$.

| | | Berechnet: | | Gefunden: I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | | 12 C = 144 | — 81,35% | 80,89 | 81,06 | — |
| $CH_3$ | N = | 19 H = 19 | — 10,74 „ | 11,20 | 10,73 | — |
| $C_5H_{11}$ | | 1 N = 14 | — 7,91 „ | — | — | 7,80% |
| | | 177 | —100,00 | | | |

Das Methylamylanilin löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auf und bildet mit dieser ein Salz, welches allerdings nicht krystallinisch zu erhalten ist, sondern beim Einengen der salzsauren Lösung auf dem Wasserbade zu einer völlig durchsichtigen Masse von Honigconsistenz wird. Dagegen ist das Platindoppelsalz leicht in passenderer Form zu erhalten. Die gesättigte Lösung des Salzes mit Platinchloridsolution versetzt scheidet das Platindoppelsalz als krystallinischen Niederschlag aus. Dieser kann mit Aether und Alkohol ausgewaschen werden und ist dadurch leicht rein zu erhalten.

0,5386 Gr. des bei $105^{0}$ C. getrockneten Salzes ergab:

0,1388 Gr. Platin entsprechend 25,77% Pt.

Berechnet für die Formel:

$(C_6H_5CH_3 . C_5H_{11}N . HCl)_2PtCl_4$.

| Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| 24 C = 288 | — 37,55% C | — |
| 40 H = 40 | — 5,22 „ H | — |
| 2 N = 28 | — 3,65 „ N | — |
| 6 Cl = 213 | — 27,77 „ Cl | — |
| 1 Pt = 198 | — 25,81 „ Pt | 25,77% Pt. |
| 767 | —100,00 | |

## Methylamylanilin Wismuthjodid.

$2\,(C_6H_5CH_3C_5H_{11}N\,.\,HJ)\,.\,3\,(BiJ_3)$.

Um das Jodwismuthsalz des Methylamylanilins darzustellen, behandelte ich die Base mit verdünnter Jodwasserstoffsäure. Dabei aber löst sich, selbst wenn ein grosser Ueberschuss angewandt wird nur ein verhältnissmässig kleiner Theil auf, während der grösste Theil von der Säure nicht angegriffen wird und als Oel auf der Flüssigkeit schwimmt.

Es musste befremden, dass das Methylamylanilin, da es sich doch in verdünnter Salzsäure mit so grosser Leichtigkeit löst, gegen Jodwasserstoffsäure ein ganz anderes Verhalten zeigt; allein die gleiche Erscheinung zeigte bei dem analogen Versuche auch das Dimethylanilin: Auch dieses wird von Jodwasserstoffsäure wenig angegriffen, und es ist denkbar, dass diese Eigenschaft sämmtlichen ähnlichen tertiären Aminen zukommt.

Um zu ermitteln, ob eine vollständige Lösung in Jodwasserstoffsäure überhaupt möglich ist, habe ich ganz concentrirte farblose Jodwasserstoffsäure angewandt, wie sie bei 125°—127° C. siedet, spec. Gew. = 1,673.

Diese löste die Base, ebenso wie das Dimethylanilin, mit Leichtigkeit auf.

Etwa 5 Gr. Methylamylanilin wurde in dieser Jodwasserstoffsäure gelöst und diese Lösung mit 250 cbctm. eines Gemisches von gleichen Theilen Wasser und Alkohol verdünnt. Es entsteht dabei anfangs eine Fällung, die im Ueberschuss wieder verschwindet.

Aus einer Bürette lässt man Jodwismuthkalium-

lösung in die weingeisthaltige Lösung des jodwasserstoffsauren Methylamylanilin's so lange eintröpfeln, als ein Niederschlag erzeugt wird, und kocht auf bis zur völligen Lösung desselben. Beim Erkalten krystallisirt das Jodwismuthsalz des jodwasserstoffsauren Methylamylanilin's in braunrothen Krystallen aus, welche auf einem Filter gesammelt und ohne ausgewaschen zu werden im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Die Jod- und Wismuthbestimmungen dieses Salzes ergaben folgende Resultate:

I. Wismuthbestimmung:

0,3625 Gr. Substanz gaben:

0,1041 Gr. $Bi_2O_3$ oder 0,09342 Bi = 25,78% Bi.

II. Jodbestimmung:

0,3625 Gr. Substanz gaben:

0,3925 AgJ oder 0,2121 J = 58,51% J.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$2\,(C_6H_5CH_3C_5H_{11}N\,.\,HJ)\,.\,3\,(BiJ_3).$$

| | Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|---|
| 24 C = | 288 | — 12,08 | — |
| 40 H = | 40 | — 1,68 | — |
| 2 N = | 28 | — 1,18 | — |
| 11 J = | 1397 | — 58,63 | 58,51% |
| 3 Bi = | 630 | — 26,43 | 25,78 „ |
| | 2383 | —100,00 | |

## Trimethylphenylammoniumbromür.

Nach dem Erhitzen von 1 Mol. Bromamyl und 2 Mol. Dimethylanilin auf 150°—160° C. war der festgewordene Theil beim Behandeln mit Wasser in Lösung gegangen. Diese wässerige Lösung dampft man jetzt zur weiteren Untersuchung auf dem Wasserbade ein. Es scheiden sich, sobald die Lösung concentrirter wird, beim Erkalten farblose Nadeln eines Bromammoniumsalzes aus. Um diese von der meist grünlich gefärbten Mutterlauge zu trennen, werden sie vermittelst der Saugpumpe auf einem Filter abgesaugt und nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Wasser genügt einiges Nachspülen mit Alkohol, um rein weisse Krystalle zu erhalten.

Diese lösen sich ausser in Wasser ebenso leicht in Alkohol, sind aber unlöslich in Aether. Beim Erhitzen auf 105° C. tritt keine Gewichtsveränderung ein, das Salz enthält also kein Krystallwasser.

Brombestimmung:

I. 0,2190 Gr. lufttrockene Substanz gaben 0,1907 Gr. AgBr, entsprechend 0,08114 Br oder 37,05% Br.

II. 0,2590 Gr. lufttrockene Substanz lieferten: 0,2250 Gr. AgBr, entsprechend 0,0957 Br oder 36,94% Br.

Die Zahlen passen zu der Formel:

$$C_6H_5(CH_3)_3N \,.\, Br.$$

| | Berechnet: | | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_5$ | 9 C = 108 | — | 50,00 | — | — |
| $(CH_3)_3$ | 14 H = 14 | — | 6,48 | — | — |
| N | 1 N = 14 | — | 6,48 | — | — |
| Br | 1 Br = 80 | — | 37,04 | 37,05% | 36,94% |
| | 216 | — | 100,00 | | |

## Platindoppelsalz des Trimethylphenylammoniumchlorids.

Um die Entstehung einer Trimethylphenylammoniumverbindung unzweifelhaft festzustellen, wurde das Bromür in das Platinchloriddoppelsalz übergeführt: Zu dem Ende wurde das Trimethylphenylammoniumbromür in Wasser gelöst, mit überschüssigem frischgefällten Chlorsilber versetzt und das Gemisch unter Schütteln gelinde digerirt, wodurch das Bromid in das Chlorid übergeht. Nach dem Abfiltriren des gebildeten Bromsilbers wird die Lösung mit einem Ueberschuss von Platinchloridsolution versetzt und der entstandene Niederschlag des Platindoppelsalzes aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt.

Platinbestimmung:

I. 0,4535 Gr. lufttrockene Substanz lieferten nach dem Glühen im Porzellantiegel 0,1280 Gr. Platin oder 28,23% Pt.

II. 0,2625 Gr. Substanz lieferten 0,0740 Platin oder 28,19% Pt.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5(CH_3)_3NCl \\ C_6H_5(CH_3)_3N\,.\,Cl \end{matrix}\right\} PtCl_4 =$$

| berechnet: | | | gefunden: I. | II. |
|---|---|---|---|---|
| 18C | = 216 | — 31,63% | — | — |
| 28H | = 28 | — 4,10 „ | — | — |
| 2N | = 28 | — 4,10 „ | — | — |
| 6Cl | = 213 | — 31,19 „ | — | — |
| Pt | = 198 | — 28,98 „ | 28,23% | 28,19% |
| | 683 | —100,00%. | | |

Die bis jetzt beschriebenen Versuche über die Einwirkung von Bromamyl auf Dimethylanilin bei 150—160° C. haben also ergeben, dass die Umsetzung bei dieser Temperatur fast glatt nach folgender Gleichung

$$2C_6H_5(CH_3)_2N + C_5H_{11}Br =$$
$$C_6H_5CH_3C_5H_{11}N + C_6H_5(CH_3)_3N \,.\, Br$$

vor sich geht. Erhitzt man hingegen Dimethylanilin mit Bromamyl (1 Mol.) etwa 12 Stunden auf 200° C. oder noch höher, so tritt eine ganz andere Reaction ein. Nach dem Erkalten zeigen jetzt beim Oeffnen die Röhren wahrnehmbaren Druck, und die obenaufstehende Flüssigkeit beginnt schon beim Anhalten der Hand zu verdunsten.

Dieser ein leicht bewegliches Oel darstellende Körper siedet bei 38° C. und ist ein Kohlenwasserstoff, welchen man leicht als Amylen constatiren konnte. Denn leitet man diesen in wässerige Bromlösung, so tritt eine heftige Reaction ein und es verschwindet die braune Farbe des Broms. Es vereinigt sich der Kohlenwasserstoff mit zwei Atomen desselben zu Amylenbromid, welches specifisch schwerer als Wasser auf den Boden des Gefässes sinkt.

Eine Brombestimmung desselben ergab als Resultat die folgende Zahl:

0,4432 Gr. Substanz lieferten 0,72407 AgBr oder 0,30811 Br = 69,49% Br.

Diese Zahl passt zu der Formel:

$$C_5H_{10}Br_2$$

| | berechnet: | | gefunden: |
|---|---|---|---|
| 5C | = 60 | — 26,09% | — |
| 10H | = 10 | — 4,35 „ | — |
| 2Br | = 160 | — 69,56 „ | 69,49% |
| | 230 | 100,00%. | |

Ich machte es mir nun zur Aufgabe, die Bedingungen festzustellen, unter denen das Amylen sich bildet; und zu dem Zweck wurden die folgenden vier Versuche nebeneinander ausgeführt und zwar wurde

I. Bromamyl für sich,

II. 1 Mol. Bromamyl + 1 Mol. Trimethylphenylammoniumbromid,

III. 1 Mol. Bromamyl + 2 Mol. Dimethylanilin,

IV. 1 Mol. Bromamyl + 1 Mol. Methylamylanilin[1])

etwa 12 Stunden einer Temperatur von 200° C. ausgesetzt.

Nach dem Erkalten der Röhren wurden die in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten der Destillation auf dem Wasserbade unterworfen; es ist bei dem Versuche I. kein Kohlenwasserstoff bemerkbar. — Bei II. ist neben einer geringen Menge Brommethyl, welches wahrscheinlich durch theilweise Dissociation des Trimethylphenylammoniumbromids sich gebildet hat, — man erkennt dasselbe leicht an der grünen Flammenreaction beim Verbrennen — eine

[1]) Es sei hier noch erwähnt, dass das Methylamylanilin sich allem Anschein nach gegen Bromamyl anders verhält als das Dimethylanilin. Es entsteht nämlich neben einer syrupartigen Masse ein krystallinisches in Wasser schwer lösliches bromwasserstoffsaures Salz. Dieses lässt sich daher durch Lösen des syrupartigen Salzes in wenig Wasser durch Filtration mit Leichtigkeit von diesem trennen und der Rückstand kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Auf die Untersuchung dieses Körpers bin ich nicht näher eingegangen.

Spur eines Kohlenwasserstoffs nachweisbar, während bei III. und IV. eine ziemliche Menge des gebildeten Amylen's sich in der Vorlage ansammelt.

Aus diesen Versuchen geht einmal hervor, dass, wenn das Bromamyl bei höherer Temperatur sich in Bromwasserstoffsäure und Amylen spaltet, es beim Erkalten wieder entsteht; sind aber freie Basen zugegen, so zersetzen diese jedenfalls das Bromamyl, indem sich die gebildete Bromwasserstoffsäure mit den Basen zu Salzen vereinigt, während das Amylen nun ungebunden bleibt.

Aus den obenbeschriebenen Versuchen ergibt sich, dass die Einwirkung von Bromamyl auf tertiäre Aminbasen eine ganz andere ist, als die von Jodmethyl und Jodäthyl bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur.

Da es immerhin denkbar schien, dass nicht allein der hohe Kohlenwasserstoffrest ein Anreihen an tertiäre Aminbasen nicht zulässt, sondern dass überhaupt Bromalkyle sich anders verhalten als Jodalkyle, so habe ich noch einen Versuch ausgeführt, indem ich Bromäthyl auf Dimethylanilin zur Einwirkung brachte.

Es war schon durch Versuche von A. W. Hofmann[1]) festgestellt, dass man beim Behandeln des Bromäthyl mit Diäthylanilin weder bei gewöhnlicher, noch bei einer Temperatur von 100° C. Additionsprodukte erhält, während bei Anwendung von Jodäthyl die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.

Ich habe deshalb Dimethylanilin mit der berechneten Menge Bromäthyl (1 Mol.) in eingeschmolzenen Röhren etwa 10 Stunden bei einer Temperatur von 120° C. in Berührung gelassen: Nach dem Erkalten war das Gemisch vollständig erstarrt und durch Umkrystallisation des gebildeten Bromammoniumsalzes ist das Bromäthyl-Dimethylanilin leicht zu reinigen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 5139.

Beim Verseifen desselben mit Kalilauge geht ebenfalls wie bei der Jodäthyl-Verbindung anfangs Wasser über, und erst wenn die Lauge ganz concentrirt ist, tritt Zersetzung ein: Es verhält sich also das Bromäthyl gegen Dimethylanilin ganz analog wie Jodäthyl.

Dieser Versuch beweist daher, dass das Brom bei der Reaction von Bromamyl auf Dimethylanilin keine Rolle spielt, sondern dass es der hohe Kohlenwasserstoffrest ist, welcher die Bildung eines Tetraammoniumbromid's nicht zulässt.

Interessant wäre es nun zu erfahren, ob das Bromamyl gegen die Alkaloïde der Chinarinde sich ähnlich verhält. Sollte dies der Fall sein, so halte ich es nicht für unmöglich, dass man durch ähnliche Versuche, wie die hier beschriebenen, der Constitution derselben näher treten kann.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

An dieser Stelle ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, für die mir während meiner hiesigen Studien in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Februar 1881.

*P. Rautenberg.*